



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 10 825 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C11D 1/83
C 23 G 1/08

②1 Aktenzeichen: 195 10 825.6
②2 Anmeldetag: 24. 3. 95
④3 Offenlegungstag: 26. 9. 96

DE 195 10 825 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Roßmaier, Henry, Dr., 40589 Düsseldorf, DE

⑤4 Korrosionsschützender Reiniger für verzinnnten Stahl

⑤7 Wäßrige, korrosionsschützende Reinigungslösung für verzinnnten Stahl, insbesondere Weißblechdosen, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium, nichtionische Tenside sowie Korrosionsinhibitoren enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 aufweist. Wäßriges Konzentrat zum Zubereiten dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser sowie Reinigungsverfahren für Weißblechdosen unter Verwendung dieser Lösung.

DE 195 10 825 A 1

Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Reinigung und des Korrosionsschutzes von verzinnem Stahl, insbesondere von Nahrungsmittel- oder Getränkedosen aus diesem Material, sogenannten Weißblechdosen, im Verfahrensgang der Dosenherstellung zwischen Dosenformung und Lackierung.

Weißblechdosen werden üblicherweise durch Vorverformung, Tiefziehen und Glätten hergestellt. Sie besitzen eine wünschenswerte metallisch glänzende Oberfläche, so daß sie nach einer  berzugsbehandlung mit einem klaren oder opaken organischen Lack oder Bedrucken der äußeren Oberfläche als attraktive Verpackung geeignet sind. Die Verfahrensabfolge bei der Herstellung von Weißblechdosen besteht üblicherweise im Abwickeln des mit einer Schutz lschicht versehenen Wei blechbandes vom Coil, im Aufbringen von Ziehschmiermitteln, in einer ersten vorläufigen Verformung zu einem Napf und im Tiefziehen und Glätten unter Ausbildung der endgültigen Form. Beim Zieh- und Gl ttvorgang werden gewöhnlich zusätzlich Kühlschmiermittel wie Wasser oder wäßrige Emulsionen, die den Tiefziehpro   erleichtern, eingesetzt. Nach der Formung werden in einem Reinigungspro   die Reste der Schutzbe lung und der Ziehhilfsmittel sowie etwaiger Metallabrieb entfernt. Nach dem Reinigungspro   werden die Behälter durch eine oder mehrere Wassersp lstufen geführt und danach in einem Trockenofen getrocknet. Anschließend erfolgt eine ein- oder mehrstufige Lackierung und eine dekorative Bedruckung der äußeren Oberfläche. Dabei muß die metallische Oberfläche derart beschaffen sein, daß der Lack eine ausreichende Haftung aufweist und einen zuverlässigen Korrosionsschutz bewirkt.

Bei der Herstellung derartiger Dosen stellt man jedoch fest, daß während oder vor der Trocknung Roststellen auftreten können, insbesondere wenn die Dosen mit einem sauren Medium (pH 3-5) gereinigt werden, in bestimmten Bereichen zu viel Wasser zurückgehalten wird oder wenn bei Stillstand der Produktionslinie die einzelnen Verfahrensstufen nicht rasch genug durchlaufen werden. Hierbei können Korrosionsstellen auftreten, die durch den Lack sichtbar sein können und die eine geringe Lackhaftung bewirken, so daß das in eine derartige Dose abgefüllte Produkt rasch ungenießbar wird.

Nach der Lehre der EP-B-161 667 läßt sich dieses Problem bei unverzinnem Stahldosen, sogenannten Schwarzblechdosen, dadurch lösen, daß die Dosen nach dem eigentlichen Reinigungsschritt mit einer wäßrigen korrosionsschützenden Lösung behandelt werden, die 10 bis 5000 ppm Aluminiumionen, 10 bis 200 ppm Fluoridionen und bis 1000 ppm Ionen mindestens eines der Metalle Titan, Zirkon und/oder Hafnium enthält und die einen pH-Wert von 2 bis 5,5 aufweist.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, eine Behandlungslösung, ein Konzentrat zu deren Herstellung und ein Behandlungsverfahren zur Verfügung zu stellen, mit denen Weißblechdosen in einem einzigen Behandlungsschritt gleichzeitig gereinigt und mit einer korrosionsgeschützten Oberfläche versehen werden, so daß eine Korrosion der Oberfläche vor der Lackierung verhindert und eine gute Lackhaftung bewirkt werden.

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung eine wäßrige Reinigungslösung für verzinnem Stahl, die

100 bis 400 ppm komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
100 bis 2000 ppm nichtionische Tenside,
100 bis 1000 ppm Korrosionsinhibitor

und als Rest Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- oder Hilfsstoffe enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 aufweist.

Dabei sind für die einzelnen Wirkstoffe die folgenden Konzentrationsbereiche besonders bevorzugt:

150 bis 300 ppm komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
300 bis 1000 ppm nichtionische Tenside
150 bis 500 ppm Korrosionsinhibitor.

Es hat sich als positiv erwiesen, der Reinigungslösung zusätzlich Aluminiumionen in einer Konzentration von etwa 50 bis 300 ppm, vorzugsweise etwa 80 bis etwa 200 ppm zuzusetzen.

Als Quelle der Aluminiumionen wird vorzugsweise ein im angegebenen Konzentrationsbereich lösliches Aluminiumsalz verwendet. Hierfür ist beispielsweise das Nitrat und insbesondere das Sulfat geeignet, während aus korrosionstechnischen Gründen das Chlorid weniger bevorzugt ist.

Je nach Oberflächenzustand der Dosen vor der Reinigung kann es sich günstig auswirken, wenn die Reinigungslösung zusätzlich als weiteren Wirk- oder Hilfsstoff

200 bis 800 ppm eine oder mehrere ein-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt, enthält. Dabei ist die Hydroxycarbonsäure bzw. sind die Hydroxycarbonsäuren vorzugsweise ausgewählt aus ein- oder zweibasischen Hydroxycarbonsäuren mit 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 4 Hydroxylgruppen. Gluconsäure ist besonders bevorzugt. Dabei ist es unwesentlich, ob die Säuren als solche oder in Form ihrer im angegebenen Konzentrationsbereich löslichen, Salze insbesondere in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Bei dem pH-Wert der Reinigungslösung im Bereich von 3 bis 6 werden die Säuren je nach ihrer Säurekonstanten teilweise in ihrer Säureform und teilweise als Carboxylatanionen vorliegen.

Für die komplexen Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium gilt ebenfalls, daß sie in Form ihrer Säuren, beispielsweise der Tetrafluorobors ure oder der Hexafluoros uren von Titan, Zirkon und Hafnium, oder in Form von im angegebenen Konzentrationsbereich löslichen Salzen, beispielsweise den Alkalimetallsalzen, eingesetzt werden können. Da diese komplexen Fluoride Anionen starker Säuren darstellen, werden sie im pH-Bereich von 3 bis 6 weitgehend in ionischer Form vorliegen.

Besonders bevorzugt ist es, daß die Reinigungslösung komplexe Fluoride von Bor neben komplexen Fluoriden

von mindestens einem der Metalle Titan, Zirkon und Hafnium, insbesondere von Zirkon, enthält. Besonders bevorzugt ist eine Reinigungslösung, die komplexe Fluoride von Bor und von Zirkon im Gewichtsverhältnis zwischen 4 : 1 und 1 : 1, insbesondere im Gewichtsverhältnis zwischen 3 : 1 und 1,5 : 1 enthält.

Als nichtionische Tenside sind solche Tenside oder Tensidmischungen bevorzugt, die einen Trübungspunkt unterhalb von etwa 40 bis etwa 45°C besitzen. Hierdurch ist es möglich, die Reinigungslösung bei einer Arbeitstemperatur zwischen etwa 50 und etwa 70°C im Spritzen anzuwenden, ohne daß eine zu starke und störende Schaumbildung auftritt. Als Tenside kommen insbesondere Ethoxylate und Ethoxylate-Propoxylate von Alkanolen mit etwa 10 bis etwa 18 C-Atomen in Betracht. Dabei können die Ethoxylate und/oder die Ethoxylate-Propoxylate auch endgruppenverschlossen sein und beispielsweise als Butylether vorliegen. Die Ethoxylate tragen vorzugsweise 4 bis 12 Ethylenoxidgruppen, insbesondere etwa 6 bis 10 Ethylenoxidgruppen, die Ethoxylate-Propoxylate tragen vorzugsweise 3 bis 7 Ethylenoxidgruppen und 2 bis 6 Propylenoxidgruppen, vorzugsweise 4 bis 6 Ethylenoxidgruppen und 3 bis 5 Propylenoxidgruppen. Als Alkanolkomponente kann eine reine Verbindung mit einer bestimmten C-Kettenlänge gewählt werden. Ökonomisch ist es jedoch attraktiver, auf Alkanole fettchemischen oder oleochemischen (Oxoalkohole) Ursprungs zurückzugreifen, in denen unterschiedliche Alkanole mit verschiedenen C-Kettenlängen vorliegen. Beispielsweise kommen als Alkanolkomponente Fettkohlölgemische mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen oder Oxoalkohole mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen in Betracht. Besonders bevorzugt ist eine Tensidmischung, die sowohl Alkanolethoxylate als auch Alkanolethoxylate-propoxylate enthält, beispielsweise in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 3 und 1 : 1.

Der Korrosionsinhibitor oder die Korrosionsinhibitoren können beispielsweise ausgewählt werden aus Mono-, Di- oder Triethanolamin, aromatischen Carbonsäuren, Pyridin- oder Pyrimidinderivaten und Diethylthioharnstoff. Von den Ethanolaminen ist aus toxikologischen Gründen (Vermeidung von Nitrosaminbildung) Triethanolamin besonders bevorzugt. Als aromatische Carbonsäuren kommen insbesondere Benzoesäure und deren Substitutionsprodukte in Betracht. Beispiele hierfür sind Methylbenzoesäuren, Nitrobenzoesäuren, Aminobenzenoesäuren wie beispielsweise Anthranilsäure oder p-Aminobenzenoesäure sowie Hydroxybenzoesäuren wie beispielsweise Salicylsäure. Für eine Verwendung der behandelten Dosen im Lebensmittelbereich sind Pyridin- oder Pyrimidinderivate sowie Diethylthioharnstoff weniger bevorzugt. Ein Beispiel einer einsetzbaren Inhibitor-kombination ist eine Mischung von Triethanolamin und Benzoesäure, beispielsweise im Gewichtsverhältnis zwischen 3 : 1 und 1 : 3. Triethanolamin kann aber auch als einziger Korrosionsinhibitor eingesetzt werden.

Verwendet man beim Ansetzen der Reinigungslösung die komplexen Fluoride in Form ihrer Säuren, kann es erforderlich sein, durch Basenzugabe den pH-Wert auf den gewünschten Bereich zwischen etwa 3 und etwa 6, vorzugsweise zwischen etwa 4 und etwa 5, anzuheben. Hierfür sind basische Alkalimetallverbindungen wie beispielsweise Hydroxide oder Carbonate geeignet. Vorzugsweise verwendet man zur Einstellung des pH-Wertes jedoch Ammoniak.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung der vorstehend charakterisierten Reinigungslösung zur Reinigung, zum Korrosionsschutz und/oder zur Verbesserung der Lackhaftung auf Gegenständen aus verzinnem Stahl, insbesondere für Lebensmittel- oder Getränkedosen. Gegenüber der bisherigen Vorgehensweise hat dieses Verfahren den Vorteil, in einer einzigen Behandlungsstufe gleichzeitig eine Reinigung und einen temporären Korrosionsschutz zu erzielen. Der Korrosionsschutz verhindert eine Korrosion der Metalloberflächen vor der Lackierung, wie sie beispielsweise bei Anlagenstillständen eintreten könnte. Gleichzeitig werden die Lackhaftung und der Korrosionsschutz im lackierten Zustand verbessert, ohne daß hierfür nach der Reinigungsstufe eine weitere Behandlungsstufe erforderlich ist. Nach der Behandlung mit der Reinigungslösung werden die Dosen üblicherweise mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend lackiert.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung, zum Korrosionsschutz und/oder zur Verbesserung der Lackhaftung von Gegenständen aus verzinnem Stahl, insbesondere von Lebensmittel- oder Getränkedosen, wobei man die Dosen mit der vorstehend beschriebenen Reinigungslösung für eine Zeitdauer zwischen etwa 30 und etwa 150 Sekunden bei einer Temperatur zwischen etwa 50 und etwa 70°C behandelt. Die Behandlung kann dabei durch Bespritzen der Dosen mit der Reinigungslösung oder durch Eintauchen der Dosen in die Reinigungslösung erfolgen. Die Behandlung durch Bespritzen ist bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Reinigungslösung kann prinzipiell durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten vor Ort in den angegebenen Konzentrationsbereichen zubereitet werden. In der Technik ist es jedoch üblich, derartige Lösungen in Form wäßriger Konzentrate zu vertreiben, die vom Anwender vor Ort durch Verdünnen mit Wasser auf den erwünschten Konzentrationsbereich eingestellt werden können. Daher umfaßt die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein wäßriges Konzentrat, das, in Wasser mit einer Konzentration zwischen etwa 0,5 und etwa 2,5 Gew.-% angesetzt, die erfindungsgemäße Reinigungslösung ergibt. Dieses Konzentrat enthält neben Wasser oder einer wäßrigen Lösung weiterer Wirk- oder Hilfsstoffe vorzugsweise

1 bis 4 Gew.-% komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
1 bis 20 Gew.-% nichtionische Tenside,
1 bis 10 Gew.-% Korrosionsinhibitor.

Vorzugsweise enthält das Konzentrat als Wirkstoffe

1,5 bis 3 Gew.-% komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
0,5 bis 3 Gew.-% Aluminiumionen und
3 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside
1,5 bis 5 Gew.-% Korrosionsinhibitor.

Für ein aluminiumhaltiges Konzentrat ist es vorzuziehen, daß es als weitere Wirk- oder Hilfsstoffe 2 bis 8 Gew.-% eine oder mehrere ein-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt, enthält.

Für die bevorzugte Auswahl der einzelnen Komponenten gilt das vorstehend Ausgeführte. Zur Verbesserung der Herstellbarkeit des Konzentrats und zur Erhöhung von dessen Lagerfähigkeit ist es vorzuziehen, das es außer den eigentlichen Wirkstoffen noch einen oder mehrere Lösevermittler enthält, vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich zwischen etwa 1 und etwa 10 Gew.-% und insbesondere von etwa 3 bis etwa 7 Gew.-%. Als Lösevermittler kommen im Stand der Technik bekannte Stoffe in Betracht, wie beispielsweise Xylolsulfonate, Alkylphosphate (beispielsweise Triton® H66, Union Carbide) und insbesondere Cumolsulfonat. Dabei können diese anionischen Lösevermittler vorzugsweise als Alkalimetallsalze, beispielsweise als Natrium- und/oder Kaliumsalze eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Es wurde ein erfindungsgemäßes Reinigerkonzentrat mit folgender Zusammensetzung durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten in der angegebenen Reihenfolge hergestellt:

20	Wasser	70,8 Gew.-%
	Fluoroborsäure	1,1 Gew.-%
	Kaliumhexafluorozirkonat	0,7 Gew.-%
	Aluminiumsulfat · 17 H ₂ O	12,4 Gew.-%
	Natriumgluconat	3,3 Gew.-%
25	C _{12/14} -Fettalkohol × 5 Ethylenoxid × 4 Propylenoxid	3,7 Gew.-%
	C ₁₂₋₁₅ -Oxoalkohol × 8 Ethylenoxid	1,2 Gew.-%
	Na-Cumolsulfonat (40%ige Lösung)	4,3 Gew.-%
30	Triethanolamin	2,5 Gew.-%

Aus diesem Konzentrat wurden mit verschiedenen Ansatzkonzentrationen wäßrige Reinigerlösungen mit einem pH-Wert zwischen 4 und 4,5 hergestellt, mit denen durch Reste von Korrosionsschutzölen und von Tiefziehhilfsmitteln verschmutzte Weißblechdosen durch Bespritzen für verschiedene Zeiten bei einer Temperatur von 63°C gereinigt wurden. Die Reinigungswirkung wurde durch visuelle Abschätzung der wasserbruchfreien Fläche (0%: keine Reinigung, 100%: gute Reinigung) beurteilt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Reinigungswirkung des Konzentrats aus Beispiel 1 mit unterschiedlichen Ansatzkonzentrationen

Ansatzkonzentration (Gew.-%)	Spritzzeit (Sekunden)	% wasserbruchfreie Fläche		
		außen	/	innen
0,7	45	60 - 65	/	100
	90	85 - 90	/	100
	60	75	/	100
0,9	45	75	/	85 - 90
	60	85 - 90	/	100
	90	100	/	100
1,2	45	90	/	100
	60	100	/	100

Beispiel 2

Zur Überprüfung der Korrosionsschutzwirkung wurden Konzentrate entsprechend Beispiel 1 hergestellt, wobei der Korrosionsinhibitor Triethanolamin weggelassen bzw. ganz oder teilweise substituiert wurde. Sich ergebende Differenzen der Zusammensetzung wurden durch Wasser ausgeglichen. Die Konzentrate wurden mit 1,2 Gew.-% in Wasser angesetzt und die anwendungsfertige Reinigerlösung mit einer Temperatur von 63° C für 60 Sekunden auf Weißblechdosen aufgespritzt. Danach wurden die Dosen für 10 Minuten ohne Zwischenspülung in der Spritzkammer stehen gelassen. Die dabei auftretende Flugrostbildung wurde visuell nach einer Notenskala beurteilt: 6 = sehr schlecht, 1 = sehr gut. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2

Korrosionsschutzwirkung

Korrosionsinhibitor im Konzentrat (Gew.-%)	Beurteilungsnote	
ohne	6	
2,5 Triethanolamin	3	
0,83 Triethanolamin + 0,83 Benzoesäure	3,5	
1,67 Triethanolamin + 1,67 Benzoesäure	2	20
1,67 Triethanolamin + 1,67 Benzoesäure + 0,8 Diethylthioharnstoff	1,5	
2,5 Benzoesäure	3,5	
1,5 Triethanolamin + 1,5 Salicylsäure	2	25

Beispiel 3

Zur Überprüfung der Langzeit-Korrosionsschutzwirkung im lackierten Zustand wurden Weißblechdosen mit unterschiedlichen Lösungen gereinigt für jeweils 15 Sekunden mit Leitungswasser und mit vollentsalztem Wasser gespült, in einem Trockenschrank bei 170° C getrocknet und einmal lackiert. (In der Praxis ist demgegenüber eine zweifache Lackierung üblich.) Jeweils 288 derart behandelte Dosen wurden mit Coca Cola® (Coke®) gefüllt und für 4 Monate gelagert. Danach wurde die Zahl der durchgerosteten Dosen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3

Korrosionstest (je 288 Dosen mit Coca Cola® gefüllt)

Reinigung*)	perforierte Dosen	
Vergl. 1	40	
Vergl. 2	20	45
Beisp. 1	14	
*) Vergl. 1	nur Leitungswasser	50
Vergl. 2	kommerzieller alkalischer Spritzreiniger auf Basis NaOH, Gluconat, Niotensiden, Korrosionsinhibitor. Anwendung gemäß Betriebsanleitung.	55
Beisp. 1	Konzentrat aus Beispiel 1 in Wasser 1,2 gew.-%ig angesetzt, Temperatur 63 °C, pH 4,3, 60 Sekunden Spritzen	60
		65

Patentansprüche

1. Wäßrige Reinigungslösung für verzinnenden Stahl, die

5 100 bis 400 ppm komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
100 bis 2000 ppm nichtionische Tenside,
100 bis 1000 ppm Korrosionsinhibitor

und als Rest Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- oder Hilfsstoffe enthält und einen pH-Wert
10 im Bereich von 3 bis 6 aufweist.

2. Reinigungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

150 bis 300 ppm komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
50 bis 300 ppm Aluminiumionen und
15 300 bis 1000 ppm nichtionische Tenside
200 bis 700 ppm Korrosionsinhibitor

enthält.

3. Reinigungslösung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als
20 weitere Wirk- oder Hilfsstoffe enthält:

200 bis 800 ppm eine oder mehrere ein-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt.

4. Reinigungslösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxycarbonsäure ausgewählt ist
25 oder die Hydroxycarbonsäuren ausgewählt sind aus ein- oder zweibasischen Hydroxycarbonsäuren mit 6 C-Atomen und mindestens 4 Hydroxylgruppen.

5. Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie komplexe Fluoride von Bor und von Zirkon im Gewichtsverhältnis zwischen 4 : 1 und 1 : 1 enthält.

6. Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tenside ausgewählt sind aus Alkanolethoxylaten und Alkanolethoxylatpropoxylaten mit 10
30 bis 18 C-Atomen und 4 bis 12 Ethylenoxidgruppen im Falle von Alkanolethoxylaten und mit 3 bis 7 Ethylenoxidgruppen und 2 bis 6 Propylenoxidgruppen im Falle von Ethoxylatpropoxylaten.

7. Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsinhibitoren ausgewählt sind aus Mono-, Di- oder Triethanolamin, aromatischen Carbonsäuren,
35 Pyridin- oder Pyrimidinderivaten und Diethylthioharnstoff.

8. Verwendung der Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Reinigung, zum Korrosionsschutz und/oder zur Verbesserung der Lackhaftung von Lebensmittel- oder Getränkedosen aus verzinnenden Stahl.

9. Verfahren zur Reinigung, zum Korrosionsschutz und/oder zur Verbesserung der Lackhaftung von Lebensmittel- oder Getränkedosen aus verzinnenden Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dosen mit einer Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 für eine Zeitdauer zwischen 30
40 und 150 Sekunden bei einer Temperatur zwischen 50 und 70°C durch Besprühen der Dosen mit der Reinigungslösung oder durch Eintauchen der Dosen in die Reinigungslösung behandelt.

10. Wäßriges Konzentrat zum Bereiten der Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1
45 bis 7 durch Verdünnen mit Wasser, das

1 bis 4 Gew.-% komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
1 bis 20 Gew.-% nichtionische Tenside,
1 bis 10 Gew.-% ppm Korrosionsinhibitor

50 und als Rest Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- oder Hilfsstoffe enthält.

11. Wäßriges Konzentrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es

1,5 bis 3 Gew.-% komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
55 0,5 bis 2 Gew.-% Aluminiumionen und
3 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside
1,5 bis 5 Gew.-% Korrosionsinhibitor

enthält.

12. Wäßriges Konzentrat nach einem oder beiden der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß es
60 als weitere Wirk- oder Hilfsstoffe enthält:

2 bis 8 Gew.-% eine oder mehrere ein-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt.

13. Wäßriges Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß
65 es zusätzlich

1 bis 10 Gew.-% eines Lösevermittlers enthält.